

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-091406

(43)Date of publication of application : 24.03.1992

(51)Int.Cl.

H01F 1/08

B22F 3/00

B22F 3/24

(21)Application number : 02-205717

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD
NIPPON HYOMEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 01.08.1990

(72)Inventor : YAMASHITA MICHIO
KITAGAWA AKIO
WATANABE HIROSHI
NISHIZAWA AKIRA

(54) RESIN-MOLDED MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an R-Fe-B-based bonded magnet whose corrosion-resistant property has been enhanced and whose mechanical strength such as a crushing strength, a shock-resistant property or the like has been enhanced by a method wherein the surface of the R-Fe-B-based bonded magnet is plated with Ni.

CONSTITUTION: The surface of an R-Fe-B-based resin-molded magnet is plated with Ni. For example, 2wt.% of an epoxy resin as a binder and 0.5wt.% of a silane coupling agent as an auxiliary material are mixed with a magnetic material powder composed of an R-Fe-B-based alloy. This mixture is kneaded and dried, and a ring-shaped bonded magnet is manufactured by a compression molding method. Then, an Ni-plating operation is executed by a process composed of washing by water → surface activation treatment → Ni electroplating → washing by water → pore-sealing treatment → washing by water → hot-wind drying. The composition of Ni-plating is 100g/l of nickel sulfate, 50g/l of sodium sulfate, 50g/l of magnesium sulfate, 25g/l of ammonium citrate, 2g/l of cobalt sulfate and 12g/l of boric acid. As plating conditions, a barrel plating treatment is executed at a bath temperature of 20° C and a pole current density of 1A/dm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-91406

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月24日

H 01 F 1/08
B 22 F 3/00
3/24A 7371-5E
C 8015-4K
Z 8015-4K
1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑭ 発明の名称 樹脂成型型磁石

⑯ 特 願 平2-205717

⑰ 出 願 平2(1990)8月1日

⑱ 発 明 者 山 下 三 千 雄 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 北 川 晃 朗 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑳ 発 明 者 渡 辺 寛 東京都新宿区市谷本村町2番11号 日本表面化学株式会社内

㉑ 発 明 者 西 沢 果 東京都新宿区市谷本村町2番11号 日本表面化学株式会社内

㉒ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

㉓ 出 願 人 日本表面化学株式会社 東京都新宿区市谷本村町2番11号

㉔ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂成型型磁石

2. 特許請求の範囲

1

R-Fe-B系樹脂成型型磁石の表面にNiめっきを有することを特徴とする樹脂成型型磁石。

2

Niめっき層の組成中に、S 0.02~0.5wt%、Co 0.05~5wt%、Fe 0.02~2wt%のうち少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載の樹脂成型型磁石。

3

圧壊強度が3kg/mm²以上であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂成型型磁石。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、リング状や円板状のゴム磁石あるいはプラスチック磁石と称される樹脂成型型磁石、特に種々形状からなるR-Fe-B系樹脂成型型磁

石の改良に係り、樹脂成型型磁石表面に特定のめっき浴によるNiめっき層を強固に被着させて、耐食性に加え、圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度を著しく向上させた樹脂成型型磁石に関する。

従来の技術

一般にゴム磁石あるいはプラスチック磁石とよばれる樹脂成型型磁石(以下ボンド磁石という)には、長らくフェライト系磁性材が使用され、磁性材粉とゴム、各種樹脂などの有機物バインダー等を混練して機械的に成形するため、焼結フェライト磁石と比較して、焼結エネルギーが不要で寸法精度がよく二次加工も不要なことから、小型化、軽量化、薄肉製品、複雑形状製品に最適であるとされていた。

今日では、磁石を使用した各種用途の製品には、小型化、軽量化とともに高性能化が求められており、等方性ボンド磁石から異方性ボンド磁石へ、前記フェライト系ボンド磁石からより高磁力の希土類系ボンド磁石へと高性能化が図られている。

希土類系ボンド磁石には、Sm-Co系磁性材とR-Fe-B系磁性材を用いるものが知られ、特に、焼結磁石では最大エネルギー積が50MGOe以上の高磁気特性を発揮するR-Fe-B系磁性材を用いるR-Fe-B系ボンド磁石が注目されている。

このR-Fe-B系磁性材粉は、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鑄造後に粉砕する溶解・粉砕法(特開昭60-63304号、特開昭60-1190701号)、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法(特開昭59-219404号、特開昭60-77943号)、所要のR-Fe-B系合金を溶解しジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉砕・焼鈍する急冷合金法等の各種製法で得ることができ。

いずれの製法で得られた磁性材粉を用いても、R-Fe-B系ボンド磁石は、その組成に極めて酸化しやすい成分相及びFeを多量に含むため錆びやすい問題があり、表面に種々組成からなる樹脂層を電着塗装、スプレー法、浸漬法、含浸法等で被覆していた(例えば、特開平1-166519号、特開平1-245504号)。また、樹脂成形前の磁性材粉に予め

有機金属化合物による表面処理を行い耐酸化性を図ったR-Fe-B系ボンド磁石(特開平1-105504号)も提案されている。

発明が解決しようとする課題

R-Fe-B系ボンド磁石は、フェライト系ボンド磁石と比較して著しく高性能であるため、適用機器の小型化、軽量化に最適であり、例えば情報機器のディスク位置センサ、スピンドルモーター、VTRカメラ用のシリンダモーター、キャブスタンモーター等の各種精密小型機器用のモーターに適用すれば、より薄肉のリング状磁石、あるいは複雑形状の極小磁石とすることができる。

すなわち、ブラシレスモータ、ステッピングモータ等のモーター用リング状R-Fe-B系ボンド磁石の場合、厚みが0.5~3mm程度の薄肉にでき、適用機器の小型化、軽量化に寄与する。

しかし、これまでのR-Fe-B系ボンド磁石は機械的強度が小さいため、着磁、モーターの組立時のハンドリングの際に割れや欠けが発生しやすい問題があった。

-3-

また、シャフトの圧入時や着磁の際に受けた応力や、高速回転による遠心力などで破損し易く、さらに樹脂塗装では塗膜厚さが厚くなるため磁気回路内での磁気ギャップが大きくなる問題があった。

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石のかかる現状に鑑み、耐食性の向上とともに、圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度を向上させたR-Fe-B系ボンド磁石の提供を目的としている。

課題を解決するための手段

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石、特に強度の低い薄肉リング状あるいは薄板状ボンド磁石の耐食性と機械的強度の向上を目的に表面処理について種々検討した結果、従来は溶損もしくは発錆により金属めっきが不可能であったボンド磁石に、特定のNiめっき浴を用いることにより、溶損、発錆させることなく金属Niめっきを強固にかつ所要厚みに被着でき、この金属Niめっき層が強固なシェルとなり、圧壊強度、耐衝撃性等の機械的強度が従来の樹脂被膜を設けたものに比較し数倍以

-4-

上と著しく向上することを知見し、この発明を完成したものである。

すなわち、この発明は、

R-Fe-B系ボンド磁石の表面にNiめっきを施し高耐食性、高強度材となしたことを特徴とするボンド磁石である。

また、この発明は、

R-Fe-B系ボンド磁石の表面に施したNiめっき層の組成中に、S 0.02~0.5wt%、Co 0.05~5wt%、Fe 0.02~2wt%のうち少なくとも1種を含有することを特徴とするボンド磁石である。

また、この発明は、上記各構成において、圧壊強度が 3kg/mm^2 以上であることを特徴とするボンド磁石である。

なお、この発明のボンド磁石は、圧壊強度が 3kg/mm^2 以上であることを特徴とするが、この圧壊強度は成形後の密度や形状などによって大きく変動するため、ここでは以下の測定方法による。

-5-

-6-

バインダーにエポキシ樹脂を2wt%添加し、プレス成形圧力5ton/cm²で成形し、150℃でキュアリングする製造方法で、リング状ボンド磁石では、未表面処理の場合、0.5~2kg/mm²、Niめっき処理の場合、実施例に示す如く、3~30kg/mm²、Niめっき厚みが5~30μmの場合、5~20kg/mm²である。

リング状ボンド磁石の圧壊強度測定は、JIS K6911の内径100mm以下の積層管の曲げ試験方法による。

作用

R-Fe-B系ボンド磁石に施されていた耐食性樹脂被膜は、いずれの組成からなるものも被着強度が比較的低く、苛酷な使用環境での発錆を防止するためには膜厚みを厚くしたり、多層膜とする必要があった。

樹脂被膜を有するR-Fe-B系ボンド磁石の機械的強度は僅かに向上するが、輸送や磁気回路の組立てなどのハンドリング時の割れや欠けを防止するには十分ではなかった。

-7-

ンド磁石の表面にNiめっきを強固に被着したことにより、実施例に示す如く、耐食性の向上は勿論のこと、圧壊強度、抗折力、耐衝撃性等の機械的強度が2倍以上、数倍も向上し、高耐食性、高強度ボンド磁石が得られることを知見したものである。

この発明によるR-Fe-B系ボンド磁石は、所要組成、性状のR-Fe-B系磁性材粉を有機高分子を主体とするバインダーと、カップリング材等の助剤とを加熱混練し、所要形状に射出成形、あるいは圧延、圧縮成形して所要形状となし、これに表面活性化処理し水洗したのち、後述する組成からなる特定のNiめっき浴を用い、陽極にエスランドニッケルを用いた電気Niめっきを施し、水洗、防錆封孔処理、洗浄する工程をへて、所要厚みのNiめっきを強固に被膜することにより得られる。

以下に、ボンド磁石の原料、製造方法、並びにNiめっき方法などを詳述する。

R-Fe-B系磁性材粉

従来、R-Fe-B系焼結磁石はその耐食性を向上させるため表面にNiめっきされており、このNiめっきは苛酷な使用環境でも発錆がみられず、すぐれた耐食性を示していた。この焼結磁石へのNiめっき方法は電解めっき法あるいは無電解めっき法が用いられていた。

かかるR-Fe-B系焼結磁石のNiめっきをボンド磁石へ適用することが考えられるが、例えば代表的なワット浴では浴温が30℃以上でかつ浴pHが低いため、本系ボンド磁石が溶解してめっきが不可能であり、薄肉リング状製品などは直ちに破壊されてしまい、たとえ角ブロック状の製品に幸うじてめっきできたとしても浴組成に塩化物を多量に含むために、直ちに内部から発錆して破壊される。

この発明は、R-Fe-B系焼結磁石ですぐれた耐食性を示すNiめっきを本系ボンド磁石に施すべく、Niめっき浴組成を検討した結果、めっき前に表面活性化処理し、新規な浴組成とNiめっき方法にて電気めっきすることにより、容易にかつ極めて高い被着強度でNiめっき層を形成でき、R-Fe-B系ボ

-8-

この発明によるR-Fe-B系ボンド磁石にもちいるR-Fe-B系磁性材粉は、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鑄造後に粉砕する溶解・粉砕法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解しジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉砕・焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法等の各種製法で得ることができる。

溶解・粉砕法

原料を溶解して鑄造後に機械的粉砕する工程により製造でき、例えば出発原料として、電解鉄、Bを含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、希土類金属、あるいはさらに、電解Coを配合した原料粉を高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、水素吸蔵粉砕するか、スタンプミルアトライター等の通常の機械的な粉砕により粗粉砕し、次にボールミル、

-9-

-10-

ジェットミル等の乾式粉碎並びに種々の溶媒を用いる湿式粉碎により微粉碎するプロセス等が採用できる。

直接還元拡散法

フェロボロン粉、フェロニッケル粉、コバルト粉、鉄粉、希土類酸化物粉等からなる少なくとも1種の金属粉及び/または酸化物粉からなる原料粉を所望する原料合金粉末の組成に応じて選定し、上記原料粉に、金属CaあるいはCaH₂を上記希土類酸化物粉の還元に要する化学量論的必要量の1.1~4.0倍(重量比)混合し、不活性ガス雰囲気中で900℃~1200℃に加熱し、得られた反応生成物を水中に投入して反応副生成物を除去することにより、粗粉砕が不要な10~200μmの平均粒度を有する粉末が得られる。

さらに、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎を行い微粉碎するのによい。

例えば、溶解-粉砕法、直接還元拡散法で得られる組成として、

好ましい組成は、R 8~30原子%、Fe 42~90原子%、B 2~28原子%、Co 15原子%以下である。

また、上記のリボン箔から得た微細結晶粒を有する粉末をホットプレスして、異方性を付与したバルク磁石を得てこれを微粉砕し、ボンド磁石用磁性材粉とするのによい。

アトマイズ法

所要のR-Fe-B系合金を溶解し、細いノズルより溶湯を落下させ、高速の不活性ガスまたは液体でアトマイズして、これを篩分けまたは粉砕後乾燥または焼鈍熱処理してボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得る。

メカニカルアロイング

所要の原料粉末を、ボールミルや乾式アトライターにより、不活性ガス中で粉砕することにより非晶質化し、その後焼鈍熱処理してボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得る。

さらに、得られるボンド磁石の高保磁力化、耐食性向上のために、上記製法で得られ配合したR-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末に、

R(但しRはYを含む希土類元素の少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる) 8原子%~30原子%、B 2原子%~28原子%、Fe 65原子%~84原子%(Feの一部をFeの50%以下のCo、Feの8.0%以下のNiのうち少なくとも1種で置換したものを含む)を主成分とし、主相が正方晶で、実質的に単結晶ないし数個の結晶粒からなる平均粒度0.3~80μmの微粉末が好ましい。

また、保磁力を向上させるために、所要組成の3μm以下のR-Fe-B系微粉砕粉を、磁界中配向成形したのち解砕し、さらに800~1100℃で熱処理したのち解砕することにより、高保磁力を有したボンド磁石用R-Fe-B系磁性材粉を得ることができる。

急冷合金法

所要のR-Fe-B系合金を溶解し、ジェットキャスターでメルトスピンさせて20μm厚み程度のリボン箔を得てこれを微粉砕したのち、焼鈍熱処理し0.5μm以下の微細結晶粒を有する粉末となす。

Cu 3.5原子%以下、 S 2.5原子%以下、
Ti 4.5原子%以下、 Si 15原子%以下、
V 9.5原子%以下、 Nb 12.5原子%以下、
Ta 10.5原子%以下、 Cr 8.5原子%以下、
Mo 9.5原子%以下、 W 9.5原子%以下、
Mn 3.5原子%以下、 Al 9.5原子%以下、
Sb 2.5原子%以下、 Ge 7原子%以下、
Sn 3.5原子%以下、 Zr 5.5原子%以下、
Hf 5.5原子%以下、 Ca 8.5原子%以下、
Mg 8.5原子%以下、 Sr 7.0原子%以下、
Ba 7.0原子%以下、 Be 7.0原子%以下、
のうち少なくとも1種を添加含有させることができる。

ボンド磁石の好ましい実施態様

バインダー成形方法

バインダーには公知の各種成形方法に応じて種々のものが採用でき、流動性が大きく加工の容易なもの、熱硬化性、熱可塑性等の諸機能を有した有機高分子化合物が利用でき、1~15wt%の割合で混練する。

例えば、射出成形には、6PA、12PA、6PA、PPS、PBT、EVA等、押出成形、カレンジャーロール、圧延成形には、PVC、NBR、CPE、NR、ハイパロン等、圧縮成形には、エポキシ樹脂、DAP、フェノール樹脂等が利用できる。

また、必要に応じて、はんだなどの公知の金属バインダーを用いることができる。

助材

助材には成形を容易にする滑剤や樹脂と無機フィラーの結合剤、シラン系、チタン系等のカップリング剤などを用いることができる。

形状

用途に応じて種々形状に成形されるが、例えば第2図aの如きリング状、同図bの如き薄板状、同図cの如き円板状が代表的なものであり、リング状のものとしては例えば、外径5~100mm、内径1~100mm、厚さ0.5~10mm、高さ1~100mmのものが成形できる。

主な用途には、情報機器のディスク位置センサ、スピンドルモーター、VTRカメラ用のシリ

ダモーター、キャプスタンモーター、腕時計の駆動モーター、自動車のデイスクリビューター、ワイパーモーター、ミラーモーター、各種精密メーター、小型機器用のプラシレスモーター、ステップモーター、偏向ヨーク、音響機器等がある。

Niめっき浴とめっき方法

R-Fe-B系ボンド磁石の表面にNiめっきを設けるには、洗浄→表面活性化処理→電気Niめっき→洗浄→封孔処理→洗浄の工程で行う。

表面活性化処理

表面活性化処理は、当該Niめっき工程でめっき浴とともに最も重要であり、この活性化処理されないボンド磁石にはNiめっきが成膜され難い状態になり、たとえ成膜しても膜の密着度は著しく低い。

水洗などの洗浄後、酸性フッ化アンモン0.5~2wt%、あるいはフッ酸、フッ素化合物0.05~5wt%、さらに界面活性剤を適量、例えばイ

-15-

ンヒビター剤 0.01~0.1wt%を含む水溶液に、1~2分浸漬して、表面活性化処理する。

Niめっき浴

発明者らは、R-Fe-B系ボンド磁石が塩化物を含む水溶液によって腐食が進行するため、Niめっき浴液に塩素イオンを含まない浴が必要であり、また、水素イオンの影響を受けやすいため、浴pHを5.4~6.8の領域でNiめっき処理を行なう必要があることを知見し、下記の6成分を含むNiめっき浴を見出した。

硫酸ニッケル(以下組成記号A)

硫酸ナトリウム(以下組成記号B)

硫酸マグネシウム(以下組成記号C)

クエン酸アンモニウムまたはクエン酸ナトリウム(以下組成記号D)

硫酸コバルト(以下組成記号E)

ホウ酸(以下組成記号F)

この発明のNiめっき浴は、R-Fe-B系ボンド磁石の組成に応じて、上記成分の組成比を適宜選定するが、A成分(硫酸ニッケル)を100g/l~150g/lとし

-17-

-16-

て、B成分(硫酸ナトリウム)、C成分(硫酸マグネシウム)との間に、 $A=B+C$ という関係があり、B+Cの比率を可変することによって、R-Fe-B系ボンド磁石へのNiめっきに、後述する新規な機能を与えることができる。

$A=B+C$ という関係において、B成分がC成分より少ない場合には、めっき膜質が微細化して軟質なピンホールのないNiめっき膜を設けることができ、また、C成分が増すことによって、めっきの生成速度が一定電流値では遅くなりめっき処理時間が長くなる。

逆にB成分がC成分より多い場合には、めっき膜粒が粗大化しピンホールの発生確率が高くなるが、めっきの付き廻り性、すなわち密着性が向上する。従って、Ni膜厚を厚くしてピンホールを消すことができる。

特に $A=B+C$ という関係において、B、Cの組成比は $B:C=3\sim7:7\sim3$ が好ましい。

D成分は、A成分の20~25%が最適な組成範囲であり、このD成分の1/3~1/2量のF成分が浸浴時の

-33-

-18-

添加量として適当である。E成分はA成分の1~5%量に密着性を向上させる効果を示すため好ましい。

pH調整はアンモニア水にて行いpH5.4~6.8範囲で使用し、常温状態の浴温が好ましい。

例えば、めっき層に光沢を与えるためにサッカリンを添加するなど、磁石用途に応じて、めっき浴に公知の各種添加剤を適宜加えることができる。

めっき方法

この発明において、Niめっきは上述しためっき浴を用い、陽極板にSあるいはさらにCo成分を含有するニッケルチップを使用して所要電流を流し、電気Niめっきするが、上記Niめっき浴のNi成分の溶け出しを安定させるためには、電極にSを含有するエスランドニッケルチップを使用することが望ましい。

従って、この発明によるNiめっき層には、電極からのS成分が0.02~0.5wt%含有され、あるいはさらにNiめっき浴成分及び/又はボンド磁石組成か

らのCo成分が0.05~5wt%含有されることを特徴とする。

SはNiめっき浴の陽極Ni成分の溶け出しを安定させるため、Niめっき層に0.02wt%以上含有される必要があるが、0.5wt%を超える含有は耐食性が低下するため好ましくない。

Coの含有はNiめっき層の下地との密着性の向上に有効であり、この効果を得るには0.05wt%以上必要であり、5wt%を超える含有はめっき膜質が脆化するとともに価格が上昇し好ましくない。

Feの含有はNiめっき層の下地との密着性の向上に有効であり、この効果を得るには0.05wt%以上必要であり、2wt%を超える含有はめっき膜質が脆化するため好ましくない。

また、Niめっき層には、上記S、Co、Feの他に、Cu、Ti、Si、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Al、Sb、Ge、Sn、Zr、Hf、Ca、Mg、Li、Na、Ca、Sr、Ba、Be、Zn、Au、Pt、Ag、P、B、O、N、C、Hなどが不純物として含有されてもよい。

-19-

めっき浴槽には、ボンド磁石形状に応じて種々浴槽を使用することができ、特にリング状ボンド磁石の場合、パレルめっき処理が望ましい。

また、リング状ボンド磁石の場合、内外周面に被着するNiめっき層厚みに大きな差が生じると、各周面の被膜による応力にてひび、割れを招来するため、Niめっき層を所要厚みに制御する必要がある、後述する回転めっき処理が望ましい。

回転めっき処理は、第3図に示す如く、外周に電極(1)を所要間隔で配置したシャフト(2)をリング状ボンド磁石(3)内に挿通させて回転させるとともに、電極シュー(4)にて常にシャフト(2)の下側に回ってきた電極(1)が陽極となるように通電することにより、リング状ボンド磁石(3)内の陽極側の電極(1)が溶出して磁石内周面に積極的にNiめっきを設けることができる。

封孔処理

Niめっき処理後に水洗し、有機系防錆剤処理や珪酸塩などの無機系防錆剤処理にて封孔処理する。例えば、実施例に示す如く、アミン系防錆液

-20-

と界面活性剤を含む水溶液に2~3分間浸漬して、ピンホールを封着するとよい。

この封孔処理後に水洗、超音波洗浄などの適宜洗浄方法を施して工程を完了する。

好ましいNiめっき状態

ボンド磁石表面は粗面であるため、Niめっき厚みは2 μ m以上必要であり、望ましくは5 μ m以上である。また、Niめっき厚みが厚くなるほど耐食性や機械的強度は向上するが、あまり厚すぎると磁気回路でのギャップを大きくする必要があり好ましくなく、また価格を上昇させるため、100 μ m以下が好ましく、望ましくは30 μ m以下である。

例えば、リング状ボンド磁石で肉厚1~2mmの場合、Niめっきを内周面に5~70 μ m厚み、外周面に10~100 μ m厚みとすることができる。

この発明は耐食性や機械的強度の向上のため、Niめっき層を設けたことを特徴とするが、さらに、耐食性を向上させたり、装飾性を向上させる目的で、Niめっき層の上に、光沢Ni、Au、Ag、Cu、Sn、Zn、Crなどのめっき層を、1層以上設け

-21-

-34-

-22-

た多層めっき構成とすることができ、上記封孔処理を省略することもできる。

実施例

実施例1

実施例1-1

Nd 12原子%、Fe 77原子%、B 6原子%、Co 5原子%の組成となるように配合したR-Fe-B-Co系合金を溶解し、35m/秒の周速度でメルトスピンさせて20 μ m厚み程度のリボン箔を得てこれを微粉碎しさらに焼鈍熱処理(600℃×1時間)し、0.5 μ m以下の微細結晶粒を有するボンド磁石用磁性材粉末を製造した。

得られた磁性材粉末に、バインダーとしてエポキシ樹脂、2wt%、助材としてシランカップリング剤、0.5wt%を混合、混練、乾燥し、圧縮成形方法にて、 $\phi 8 \times \phi 6 \times 4$ mm、 $\phi 12.5 \times \phi 10 \times 3.5$ mm、 $\phi 22 \times \phi 20 \times 5$ mmのリング状ボンド磁石を作成した。

下記の従来ワット浴を用いて、各寸法のリング状ボンド磁石を100個ずつNiめっきを行ったとこ

ろ、従来ワット浴を用いたものは全数に形状くずれ、割れなどが発生して損壊し、めっき不能であった。

ワット浴	硫酸ニッケル300g/l、 塩化ニッケル60g/l、 ホウ酸30g/l
めっき条件	浴温50℃、浴pH 4.8、 バレルめっき時間 2時間、 陰極電流密度 1A/dm ²

実施例1-2

次に下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

表面活性化処理液	酸性フッ化アンモン0.5wt% +インヒビター剤0.2V%水溶液、浸漬1~2分
Niめっき浴 組成	硫酸ニッケル100g/l、 硫酸ナトリウム50g/l 硫酸マグネシウム50g/l、

-23-

クエン酸アンモニウム25g/l
硫酸コバルト2g/l、
ホウ酸12g/l
浴温20℃、pH6.6
めっき条件 バレルめっき処理、
極電流密度 1A/dm²、
めっき時間、3.5時間
封孔処理 アミン系水溶液防錆液、
浸漬2~3分

成膜されたNiめっき層の成分分析を行った、その結果を第4図のスペクトルアナライザーのグラフに示すようにS、Co、Feの含有が認められる。

得られたNiめっき付リング状ボンド磁石のうち、 $\phi 22 \times \phi 20 \times 5$ mm寸法のもの100個に下記耐食性試験を施し、Niめっき層の耐食性と密着性を調べた。なお、Niめっき層厚みは、内周面:15~25 μ m、外周面:40~50 μ mであった。試験結果を第1表に示す。

比較のため、Niめっきを設ける以外は同様に製造し、表面に30 \pm 5 μ mのエポキシ樹脂を電着塗装

-24-

にて成膜した従来のリング状ボンド磁石にも同一試験を行った。

以下余白

第1表

試験	評価(本説明)	評価(従来)
(a)60℃×90%RH放置試験	500時間経過後変化なし	500時間経過後変化なし
(b)80℃×90%RH放置試験	500時間経過後変化なし	100時間経過で発錆
(c)S.S.T. (35℃、5%NaCl噴霧)試験	100時間経過後変化なし	6時間でエッジ部に発錆
(d)P.C.T. (125℃×85%RH、2a)試験	86時間経過で発錆認められ、粘着テープ剥離試験(差注目試験)で耐腐なし	24時間経過で発錆

実施例1-3

さらに得られたNiめっき付リング状ボンド磁石のうち、 $\phi 8 \times \phi 6 \times 4 \text{mm}$ 、 $\phi 12.5 \times \phi 10 \times 3.5 \text{mm}$ 寸法のもの各100個に、圧壊試験と落下試験を行った。

圧壊試験は第2図aに示す如く、平坦面に載置したリング状ボンド磁石の上端面に均等に荷重を掛け破損する試験(JIS K6911)を行い、その結果を kg/mm^2 (100個の平均値) で示す。落下試験は1m高さから磁石を落下させて損傷状態で評価した。

比較のため、Niめっきを設ける以外は同様に製造し、表面処理をしないもの、ならびに表面に $30 \pm 5 \mu\text{m}$ のエポキシ樹脂を電着塗装にて成膜した従来のリング状ボンド磁石にも同一試験を行った。試験結果を第2表に示す。

以下余白

-27-

第2表

表面層	$\phi 8 \times \phi 8 \times 4$		$\phi 12.5 \times \phi 10 \times 3.5$	
	圧壊試験	落下試験	圧壊試験	落下試験
表面処理なし	2.7kg/mm^2	全数損壊	1.5kg/mm^2	全数損壊
エポキシ樹脂	3.5kg/mm^2	全数損壊	2.5kg/mm^2	全数損壊
Niめっき 外層 $20 \pm 3 \mu\text{m}$	8.8kg/mm^2	全数欠け割れなし	7.7kg/mm^2	全数欠け割れなし
Niめっき 外層 $40 \pm 3 \mu\text{m}$	13.3kg/mm^2	全数欠け割れなし	11.3kg/mm^2	全数欠け割れなし

-28-

-28-

実施例2

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd及びDyを使用し、これらをAr雰囲気中で高周波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造し、14Nd-1.5Dy-7.5B-77Fe(at%)なる組成で正方晶を主相とするザンドライド組織の鋳塊を得た。

その後、水素吸蔵粉砕法により35メッシュ以下に粗粉砕し、次にボールミルにより微粉砕し、平均粒度 $2.7 \mu\text{m}$ の微粉末を得た。

この微粉末を金型に装入し、10 kOeの磁界中で配向しながら 1.5t/cm^2 の圧力で加圧し、その後で水素吸蔵粉砕法で解砕し粒度 $100 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ にした。

得られた粉末を、10 Torr、Ar気流中、1060℃、1時間の条件で加熱し、その後Ar中で600℃、1時間の時効処理を施し、水素吸蔵粉砕法で粉末を劣化させることなく再度粒度 $100 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の集合粉末に解砕した。

-30-

その後、集合粉末を金型に装入し10kOeの磁界中で配向し、 2.0t/cm^2 の圧力で成形し、その後静水圧プレスにて、 $80\times 10\times 4\text{mm}$ 寸法の第2図bに示す如き薄板場の成型体を作製した。該成型体をジメタアグリエートエステルを主成分とする合成樹脂を含浸させ、 100°C 、1時間の加熱硬化して板状ボンド磁石を得た。

次に下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

表面活性化処理液	酸性フッ化アンモン0.5wt% +インヒビター剤0.2V%水溶液、浸漬1~2分
Niめっき浴 組成	硫酸ニッケル120g/l、 硫酸ナトリウム55g/l 硫酸マグネシウム65g/l、 クエン酸アンモニウム30g/l 硫酸コバルト2g/l、

-31-

実施例3

実施例1-1で得られた $\phi 22\times \phi 20\times 5\text{mm}$ のリング状ボンド磁石に、実施例1-2と同様の工程でNiめっきを行い、めっき時間を0.5~6時間と変化させた場合のNiめっき時間と膜厚、圧壊強度との関係を測定し、その結果を第1図に示す。

第1図に示すNiめっき膜厚は、○印はリング状ボンド磁石の外周面、△印はリング状ボンド磁石の内周面を示す。

実施例4

平均粒度 $1.5\mu\text{m}$ の Nd_2O_3 粉末、 Pr_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、平均粒度 $15.8\mu\text{m}$ を有しB56.4%のフェロボロン粉末、平均粒度 $9.8\mu\text{m}$ の鉄粉、平均粒度 $11.2\mu\text{m}$ のコバルト粉、平均粒度10meshの金属Ca粒を還元要する化学論必要量の2.7倍量の粉体を、V型混合器を使用しArガス雰囲気中で混合した。

ついで、上記の混合粉末をArガス流気雰囲気中で昇温し、還元拡散反応を促進させたのち、室温まで炉冷した。

ホウ酸15g/l

浴温 20°C 、pH6.6

めっき条件

バレルめっき処理、

極電流密度 1A/dm^2 、

めっき時間、3.5時間

封孔処理

アミン系水溶液防錆液、

浸漬2~3分

得られたNiめっき付板状ボンド磁石の磁気特性を測定したところ、 $(\text{BH})_{\text{max}}=19.2\text{MGOe}$ 、 $i\text{Hc}=13.8\text{kOe}$ 、 $\text{Br}=8.9\text{kG}$ であった。

比較のため、Niめっきを設ける以外は同様に製造し、表面に $40\pm 5\mu\text{m}$ のエポキシ樹脂を成膜して磁気特性を測定したところ、5%程度の低下がみられた。

また、JIS K6911に準拠した薄板の曲げ試験を行ったところ、

表面処理なしのとき、 $0.5\sim 2\text{kg/mm}^2$ 、

上記樹脂塗装製品のとき、 $1\sim 2.3\text{kg/mm}^2$ 、

Niめっき製品のとき、 $3\sim 7\text{kg/mm}^2$

の結果を得た。

-32-

得られた還元反応生成物を水に投入し、反応副生成物の CaO を H_2O と反応させて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ となし、水酸化カルシウム懸濁液にリーチングした。

得られたスラリー状合金粉末をメタノールで数回洗浄し、さらに真空乾燥して、19Nd-3Pr-5Dy-1B-15Co-57Fe(wt%)なる組成のボンド磁石用合金粉末を得た。

得られた磁性材粉末に、バインダーとしてナイロン12、10wt%、助材としてシランカップリング剤、1wt%を混合、混練し、射出成形方法にて、 $\phi 22\times \phi 20\times 5\text{mm}$ のリング状ボンド磁石を作成した。

次に下記表面活性化処理液並びにNiめっき浴を用いて、水洗→表面活性化処理→電気Niめっき→水洗→封孔処理→水洗→温風乾燥のこの発明による工程でNiめっきを行った。

表面活性化処理液	酸性フッ化アンモン0.5wt% +インヒビター剤0.2V%水溶液、浸漬1~2分
----------	--

-34-

-33-

Niめっき浴 組成 硫酸ニッケル130g/l、
硫酸ナトリウム45g/l
硫酸マグネシウム85g/l、
クエン酸アンモニウム30g/l
硫酸コバルト3.8g/l、
ホウ酸15g/l

めっき条件 浴温20℃、pH6.4
めっき条件 バレルめっき処理、
極電流密度 1A/dm^2 、
めっき時間、
1.5時間、3.5時間

封孔処理 アミン系水溶液防錆液、
浸漬2~3分

得られたNiめっき付リング状ボンド磁石の
Niめっき時間(1.5時間、3.5時間)と、膜厚、圧壊強
度との関係を測定し、その結果を実施例3の結果
とともに、□印にて第1図に示す。

発明の効果

この発明は、めっき前に表面活性化処理し、新
規な浴組成とNiめっき方法にて電気めっきするこ

とにより、容易にかつ極めて高い被着強度で
Niめっき層を形成でき、R-Fe-B系ボンド磁石の表
面にNiめっきを強固に被着したことにより、実施
例に示す如く、耐食性の向上は勿論のこと、圧壊
強度、抗折力、耐衝撃性等の機械的強度が2倍以上
、十数倍も向上し、高耐食性、高強度ボンド磁
石が得られる。

4.図面の簡単な説明

第1図はNiめっき時間とBr、膜厚、圧壊強度と
の関係を示すグラフである。

第2図a,b,cはこの発明によるボンド磁石の一例
を示す斜視説明図である。

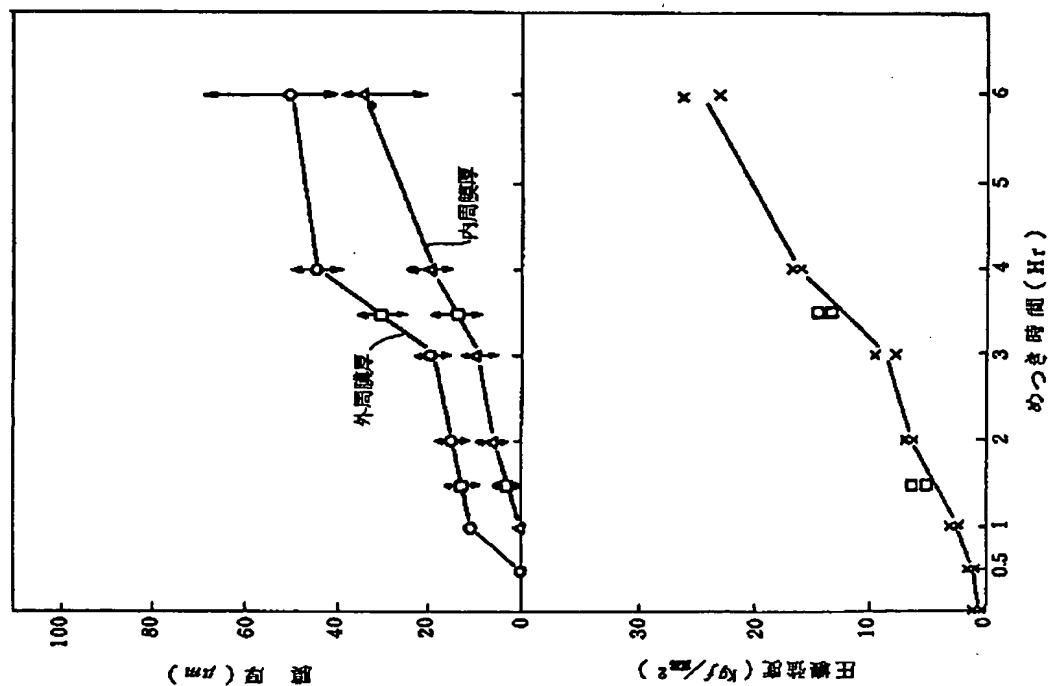
第3図はこの発明におけるめっき方法を示すボ
ンド磁石の斜視説明図である。

第4図はこの発明によるボンド磁石のNiめっき
層の成分分析を行った結果を示すスペクトルアナ
ライザーのグラフである。

1…電極、2…シャフト、

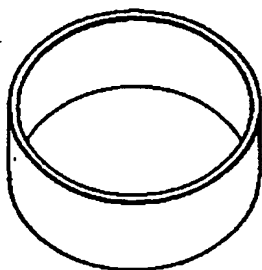
3…リング状ボンド磁石、4…電極シュー。

第1図

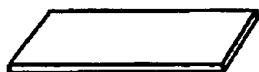


第 2 図

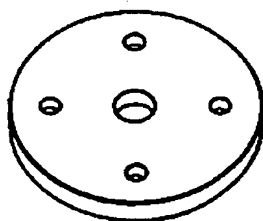
(a)



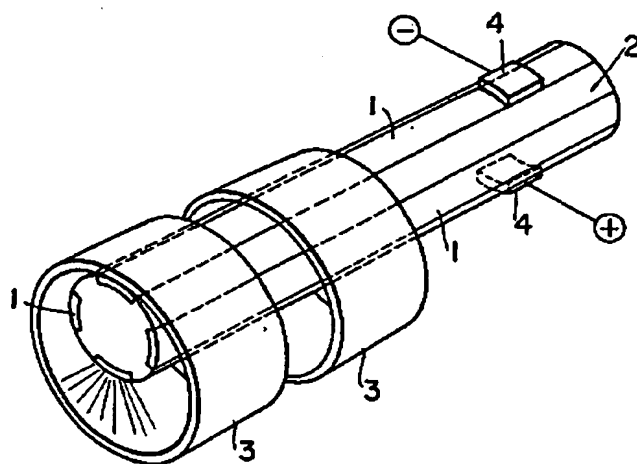
(b)



(c)



第 3 図



第 4 図

